

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—203960

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和58年(1983)11月28日

C 07 C 143/12

7162—4H

C 08 F 16/30

6946—4J

発明の数 3

C 11 D 1/28

6660—4H

審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑮ 新規なスルホコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物

06—6

⑯ 発明者 森山登

宇都宮市築瀬町2071

⑰ 出願人

花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁

目14番10号

⑱ 特 願 昭57—85710

⑲ 出 願 昭57(1982)5月21日

⑳ 発明者 山下修

㉑ 代理人 弁理士 有賀三幸 外2名

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽26

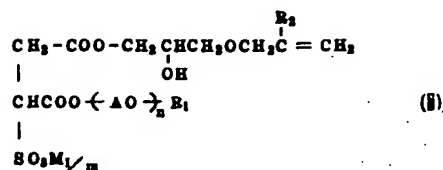
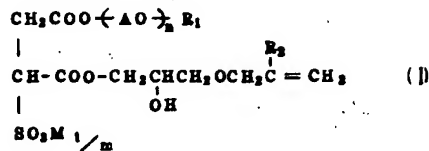
明 細 書

1. 発明の名称

新規なスルホコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含有する反応性界面活性剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. 次の式(I)または(II)、

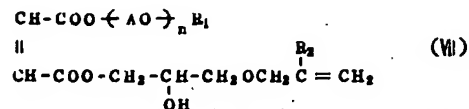


(式中、B₁は置換基を有していても良い炭化

水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基を、B₂は水素原子またはメチル基を示し、Aは炭素数2ないし4のアルキレン基を、nは0ないし100の正の数を示し、Mは1価または2価の陽イオンを、mはMのイオン価を示す)

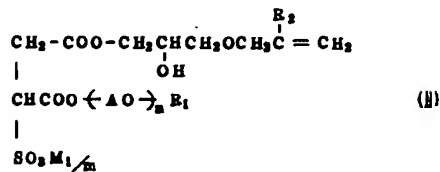
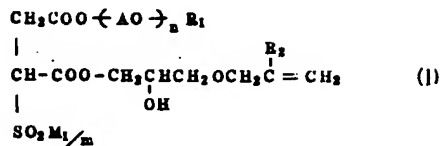
で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩。

2. 次の式(III)



(式中、B₁は置換基を有していても良い炭化水素基、フェニル基、アミノ基またはカルボン酸残基を、B₂は水素原子またはメチル基を、Aは炭素数2ないし4のアルキレン基を示し、nは0ないし100の正の数を意味する)

で表わされる化合物をスルホン化することを
特徴とする次の式(I)または(II)、



(式中、 R_1 、 R_2 、 Δ 及び m は前記した意味
を有し、 M は1価または2価の陽イオンを、
 m は M のイオン価を示す)

で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩の
製造法。

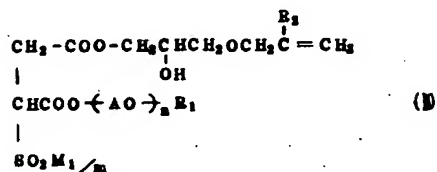
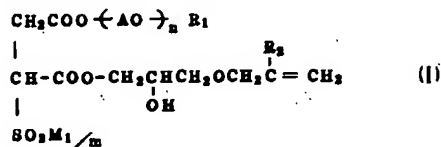
3. スルホン化反応が酸性亜硫酸塩もしくはメ

を、 m は0ないし100の正の数を示し、 M
は1価または2価の陽イオンを、 m は M のイ
オン価を示す)

で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩を
含有する反応性界面活性剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ラジカル重合性基としてアリル
基若しくはメタアリル基を有する次の式(I)ま
たは(II)、

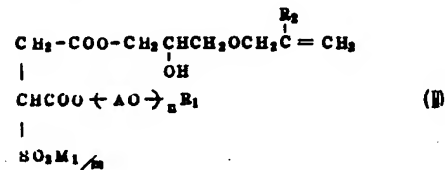
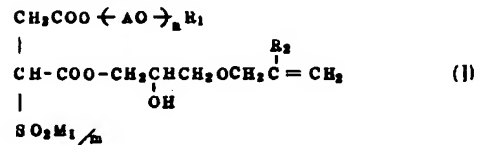


タ亜硫酸塩またはこれらの混合物を用いてお

こなわれるものである特許請求の範囲第2項

記載のスルホコハク酸ジエステル塩の製造法。

4. 次の式(I)または(II)、



(式中、 R_1 は置換基を有していても良い炭
化水素基、フェニル基、アミノ基またはカル
ボン酸残基を、 R_2 は水素原子またはメチル
基を、 Δ は炭素数2ないし4のアルキレン基

(式中、 R_1 は置換基を有していても良い炭
化水素基、フェニル基、アミノ基またはカル
ボン酸残基を、 R_2 は水素原子またはメチル
基を、 Δ は炭素数2ないし4のアルキレン基
を、 m は0ないし100の正の数を示し、 M
は1価または2価の陽イオンを、 m は M のイ
オン価を示す)

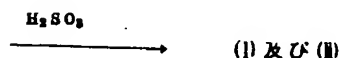
で表わされるスルホコハク酸ジエステル塩お
よびその製造法並びにこれを含有する反応性
界面活性剤組成物に関する。

従来、乳化重合反応は、非反応性界面活性
剤を使用する方法がとられていた。しかし、
これによつて生成したエマルションでは、界
面活性剤が重合体と混和することなく局部的
に濃縮されて残存しているので、重合体をフ

フィルムとする工程において、該界面活性剤がフィルム中に取り込まれ、均質な重合体フィルムを得ることが困難であつた。そして、重合体フィルムのこの不均質性は、染色性、帯電防止性、耐候性、耐薬品性等の諸性質に悪影響を及ぼすことが知られていた。

斯る欠点を解消するため、近年、分子中に界面活性性能を有する基と、重合性を有する基を併有し、モノマーの乳化剤として作用するばかりでなく、重合中、徐々に重合体に取り込まれてゆく反応性界面活性剤が開発され、使用されている。

本発明者らは、反応性界面活性剤について鋭意検討を重ねた結果、分子中にアリル基若しくはメタアリル基をラジカル重合基として



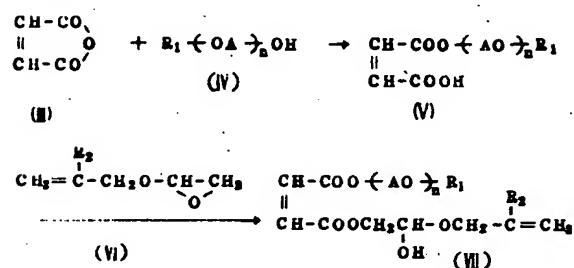
(式中、 R_1 、 R_2 、 A 及び α は前記と同じ)

式(V)で表わされるハーフエステルの R_1 としては、アルキル基、アルケニル基(アリル、メタリル、オレイル基等)、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基等の炭化水素基；またこれらに、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミド基等の基が結合した炭化水素基；アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン等の活性水素含有化合物にアルキレンオキサイドを付加して得られたオキシアルキレン化合物の残基を挙げることができる。

一般式(V)で表わされるハーフエステルから、

有する前記式(I)または(II)で表わされる新規なスルホコハク酸ジエステル塩は有用な反応性界面活性剤であること及びこのスルホコハク酸ジエステル塩には疎水性基である炭化水素基と、親水性基である水酸基若しくはエーテル結合があるためモノマーに応じて親水性と親油性のバランスを変え最適な条件で乳化重合させることができることを見出し本発明を完成した。

本発明の式(I)または(II)で表わされる化合物は、例えば次の如くして製造される。



一般式(VII)で表わされるジエステルを合成する際、(メタ)アリルグリシジルエーテルを反応試剤として選んだ場合は、溶剤を用いても用いなくてもよいが、90°~130℃で、必要によつては、トリエチルベンジルアンモニウム塩酸塩等の触媒を用いて行なつてもよい。

一般式(II)で示されるジエステルを合成する段階は、マレイン酸またはフマル酸残基とアリル基との重合または、共重合を禁止するため公知の重合禁止剤、例えば、ヒドロキノシモノメチルエーテル、ヒドロキノシ、ピロガロール、カテコール、ベンゾキノシ、アントラキノシ、フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ベンジジン、ニトロベンゼン

などの存在下で行なうことが好ましい。

式(VII)で表わされるジエステルのスルホン化は、マレイン酸エステルまたはフマル酸エステル類に亜硫酸塩が付加する古くから知られている反応を利用し、おこなうことができる。

スルホン化反応においては通常亜硫酸塩類を溶解するために水が使用される。また反応時間の短縮と収率の向上をはかるために、ジエステルを溶解し、水と混和し得る有機溶剤を使用してもよい。有機溶剤の例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレングリコールジメチル

る。

斯くして得られる本発明の式(I)又は(II)で表わされる化合物を反応性界面活性剤として乳化重合することのできるエチレン性不飽和単量体には、スチレン誘導体、ビニルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの α 、 β 不飽和カルボン酸あるいはその塩；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、などの α 、 β 不飽和アミド類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、エチレン、 α -オレフィン、ブタジエンなどの共役ジエン、アルキルビニルエーテル類、アルキ

エーテルなどのエーテル類などの溶剤類が挙げられる。

スルホン化の反応温度は、50℃ないし200℃、好ましくは70℃ないし150℃であり、常圧下でも加圧下でも行なうことができる。また、原料物質のジエステル間の重合を抑制するために、ハイドロキノン、ピロガロール、含イオウ化合物、含リン化合物など通常使用されている重合禁止剤を反応系内に少量添加することが望ましい。このスルホン化反応においては、特公昭49-46291に記述されているようにアリル基（又はメタアリル基）には亜硫酸塩の付加が起らず、マレイン酸または、フマル酸エステル残基の2重結合への選択的な亜硫酸塩の付加が進行す

ルビニルケトン類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類など含まれる。また、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、メチレンビスアクリルアミド等の架橋性ジビニル化合物も含まれる。

本発明の反応性界面活性剤の使用量は、重合体の種類、単量体の組成、および目的、要求される性能等により種々変えられる。染色性、帯電防止性などを目的として、疎水性の重合体を製造する場合には、本発明の反応性界面活性剤を共重合体中に通常0.1～40重量%（以下単に%で示す）、好ましくは、0.2～30%含まれるようにするのがよい。40%以上になると水に対する親和性が大き

くなりすぎて不都合なことが多い。一方、親水性の重合体（たとえば水溶性樹脂など）を製造する場合には、共重合体中に10～80%、好ましくは20～60%となるようにするのがよい。

本発明の反応性界面活性剤を用いて乳化重合をおこなう場合の反応温度は、0℃ないし100℃で、好ましくは20℃ないし90℃であり、不活性ガス中で重合開始剤と重合調整剤を加えて、重合させることができる。

重合開始剤および重合可能なエチレン性不飽和単量体を反応器に装入する方法としては、重合開始時に全量を装入する方法、あるいは重合反応の進行に従って連続的に装入する方法等があるが、これらの方法は、単量体の反

ス重合開始剤系である。

本発明の反応性界面活性剤の使用により、各種重合体に優れた染色性、帯電防止性、耐水性、親水性などを付与することができる。すなわち、本発明の反応性界面活性剤を用いて製造した重合体では、重合後、該界面活性剤に起因する親水性基が均一に分散するため、上記性質の向上、特に永久帯電性防止、顔料混和性の向上を図ることができる。

また、本発明の反応性界面活性剤は、これを重合体の改質を目的として、多量に使用しても、公知のスルホ基含有単量体からなる改質剤と比べ、水溶性重合体が生成して、耐水性を悪化させるということがない。

更にまた、本発明の反応性界面活性剤では、

応性や、目的とする共重合体の組成に応じて選択できる。本発明は、任意に通常の乳化剤を併用することも可能であるが、本発明の反応性界面活性剤のみによつても十分に安定なエマルションが得られ、併用する際も通常の乳化重合法において使用される量よりも少ない割合で充分である。

本発明において使用される重合開始剤としては、公知の水溶性ラジカル重合開始剤のいれものが適用できる。たとえば、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物や公知の水溶性有機過酸化物あるいはこれらの過酸化物に亜硫酸水素ナトリウム、ナオ硫酸ナトリウムなどの還元性スルホキシ化合物や硫酸第1鉄を併用するレッドク

親水性基である炭化水素基の種類と、親水性基であるアルキレンオキシ基の長さを調整して、HLB値を変化させることができる結果、重合中のエマルションの機械的安定性の向上および反応排水中の残存界面活性剤による環境汚染防止への寄与も図れるものである。

次に実施例を挙げ、本発明を説明する。

実施例1

過流冷却器、攪拌機及び温度計を取付けたガラス製反応容器に無水マレイン酸9.8g、ジワリルアルコール18.6gを仕込み、90℃で3時間攪拌した。次いで、アリルグリシジルエーテル11.4g、ベンジルトリエチルアンモニウム塩酸塩0.3g、ヒドロキノンモノメチルエーテル14mgを添加し、さらに

90℃で5時間攪拌した。その後酸性亜硫酸ナトリウム10.4g、ヒドロキノン4.0mg、水60ml、イソプロピルアルコール50mlを加え、80ないし、85℃でさらに6時間攪拌した。反応液が透明になつた後、イソプロピルアルコールを系外に留去し反応生成物の水溶液を得た。この水溶液にメタノールを加えて反応生成物を沈殿させ、吸引ろ過した。得られた沈殿物をエチルアルコールから再結晶し、白色粉末を得た。

核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、元素分析、臭素価、陰イオン活性剤濃度の測定結果より、このものは下の式を有するラウリル 2-ヒドロキシ-3-アシルオキシ-1-プロピル サクシネートスルホン酸

陰イオン活性剤濃度：(mmol/g)

計算値 1.88 測定値 1.92

¹HNMR (D₂O) δ: 内部標準 TMS

0.88 (3H, t, J=7Hz) CH₃- (アルキル基)

1.1~1.5 (20H, m) -CH₂- (アルキル基)

3.20 (2H, d, J=7.5Hz) -CH₂-C(=O)-O-

3.5~3.6 (3H) -CH-CH₂- (グリセリン残基)
|
OH

3.9~4.3 (7H) -O-CH₂-, -O-CH₂-, -O-CH₂-C-

-CH-C(=O)-
|
SO₃Na
5.0~5.5 (2H, m) =CH₂ (アリル基)

5.6~6.3 (1H, m) -CH= (アリル基)

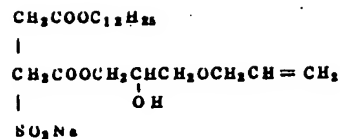
IR: (KBr法)

CH₂=CH-CH₂-: 1670, 1410, 920 cm⁻¹

-C(=O)-: 1720, 1730 cm⁻¹

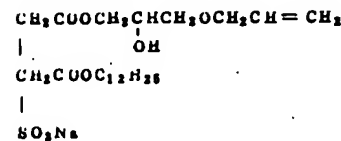
-SO₃Na: 1170, 1190 cm⁻¹

ナトリウムであることを確認した。



SO₃Na

及び



元素分析: C₂₂H₃₉O₉SNa として

計算値 C: 52.58% H: 7.82%

S: 6.38% Na: 4.57%

測定値 C: 52.62% H: 7.90%

S: 6.31% Na: 4.53%

不飽和結合: (臭素価)

計算値 31.8 測定値 31.5

-OH: 3450 cm⁻¹

実施例2~5

実施例1におけるラウリルアルコールの代わりに第1表に示したアルコールを用いる以外は、実施例1と同一条件下で合成反応を行った。

第1表

実施例	アルコール	仕込量(%)
2	ミリスチルアルコール	21.4
3	オレイルアルコール	26.9
4	ジエチレングリコールモノエチルエーテル	13.4
5	アリルアルコール	5.8

それぞれの反応生成物を実施例1と同様に沈殿させ、ろ過し再結晶により精製した。該精製物の分析値を第2表に示す。

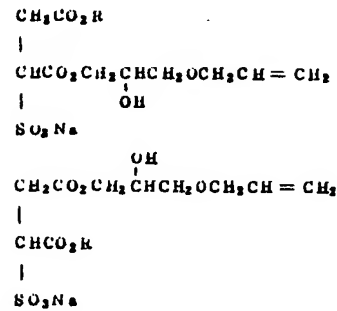
第2表

実施例		元素分析					臭素価	陰イオン SA濃度 (mmol/g)
		C	H	S	Na			
2	計算値	54.32	8.17	6.04	4.33		30.1	1.88
	測定値	54.27	8.20	5.98	4.36		29.8	1.85
3	計算値	57.51	8.45	5.48	3.93		54.7	1.71
	測定値	57.47	8.48	5.42	3.90		53.8	1.69
4	計算値	42.67	6.04	7.12	5.10		35.5	—
	測定値	42.65	6.01	7.07	5.12		35.0	—
5	計算値	41.71	5.12	8.56	6.14		85.4	—
	測定値	41.74	5.16	8.52	6.15		85.7	—

2本の滴下ロートを備え付けた反応容器に、水130g、過硫酸アンモニウム0.35g、炭酸水素ナトリウム0.3gを仕込み、系内を窒素ガスで置換し、70℃に昇温する。1本の滴下ロートに、ブチルアクリレート70gとスチレン30gの混合物を入れる。他方の滴下ロートには、第3表に示される乳化剤台用界面活性剤を20gの水に溶解した水溶液を入れる。反応容器内を攪拌しつつ滴下ロート内の物質を2時間かけて滴下し終える。滴下終了後さらに70℃にて2時間攪拌するとエマルジョンを得る。得られたエマルジョンの重合安定性、重合転化率、機械安定性、凝固力、及び該エマルジョンより水を除いた物質の耐水性能を調べた。この結果

以上示した分析結果から、実施例2～5で得られた生成物は、すべて、実施例1と同じ

〈一般式



(式中、Rは第1表の原料アルコールに対応する基を示す)

で示される構造を有するものであることを確認した。

実施例6

攪拌機、温度計、逆流冷却器、窒素導入口、

を第3表に示す。

以下略

界面活性剤	使用量 (g)	重合安定性 (%) [注-1]	重合転化率 (%)	機械安定性 (%) [注-2]	表面張力 (dyne/cm) [注-3]	耐水性 (hr) [注-4]
実験例1で得たもの(ラウリル)	1.5	0.24	99	22.0	52.7	120
"	3.0	0.12	99	8.5	48.4	120<
"	1.5	0.38	98	30.6	54.9	6
(ミリスチル)	3.0	0.36	100	13.2	53.2	120
"	1.5	0.29	98	33.5	59.2	120
(オレイル)	3.0	0.70	95	16.6	57.4	6
ネオベレツクス [®]	1.5	0.11	80	38.5	45.1	0
88	3.0	0.56	89	15.3	43.4	0
半酸化牛脂	1.5	0.24	89	44.6	38.1	2
カリ石鹼	3.0	0.38	92	27.7	38.4	2
エレミノール [®]	1.3	0.46	89.4	31.47	49.8	2
J8-2	3.0	0.15	95.7	16.50	45.6	2

水で洗浄後 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ で、12時間乾燥し、試験物を得る。この乾燥重量を使用モノマーに対する重量%で表わす。

注-2 機械安定性

マロン試験機で、10kg荷重下、5分間攪拌法に生ずる試験物のラナックス固型分に対する重量%で表わす。

注-3

20%エマルションの表面張力で表わす。

注-4

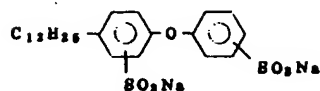
ガラス板に、約0.1mmの膜を造り、浸漬法によりテストした。膜をすかして、5ポイント活字が読めなくなるまで白化するのに要する時間を測定した。

特開昭58-203960(B)

・ネオベレツクス 88:

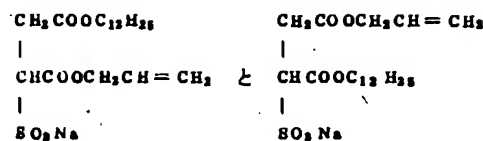
ドデシルジフエニルエーテルジスルホン

酸ナトリウム



〔花王石鹼(株)製〕

・エレミノール J8-2:



の混合物

〔三井化成(株)製〕

注-1 重合安定性

100メッシュの金網で篩過し、篩過残渣を

手続補正書(自発)

昭和57年10月22日

特許庁長官 若杉和夫 殿

事件の表示

昭和57年 特 許 願第85710号

発明の名称

新規なスルホコハク酸ジエステル塩およびその製造法並びにこれを含む反応性界面活性剤組成物

補正をする者

事件との関係 出願人

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

名 称 (091) 花王石鹼株式会社

代表者 丸 田 芳 郎

代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103) 共同ビル 電話(669)090

氏 名 (6870) 弁理士 有 賀 三 幸

住 所 同 上

氏 名 (7756) 弁理士 高 野 登志雄

住 所 同 上

氏 名 (8632) 弁理士 小 野 信 夫

補正命令の日付

目 録

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第9頁、第1行

「 H_2SO_4 」→ (I)及び(II)」とあるを、

「 NaHSO_4 」→ (I)及び(II)」と訂正する。

(2) 同第19頁、最下行ないし第20頁第1行

「サクシネートスルホン酸ナトリウム」とあるを、

「スルホサクシネートナトリウム塩」と訂正する。

(3) 同第28頁、第1行

「・ネオベレックスBB:」とあるを、

「。ベレックスBB:」と訂正する。